

3. Гейлорд Н., Марк Г. Линейные и стереорегулярные полимеры / Пер. с англ. В. А. Кабанова. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 565 с.

## ИОН-ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{M}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Fe, Co)

А. В. Горькавый, Д. И. Логвинович

В настоящее время сложные оксиды со смешанной ионноэлектронной проводимостью находят очень большое применение в электрохимических системах для получения высокочистого кислорода. Основными причинами, определяющими повышенный интерес к данным материалам, являются экономичность, высокая эффективность высокотемпературных электрохимических устройств, а также отсутствие загрязнения окружающей среды.

Очевидно, что смешанные проводники, используемые в электрохимических устройствах, кроме хороших транспортных характеристик, должны удовлетворять ряду других требований: высокая прочность, совместимость с другими компонентами конструкции по коэффициентам термического расширения, инертность по отношению к рабочей атмосфере и отсутствие взаимодействия с контактирующими материалами.

В данной работе были получены новые смешанные проводники  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{M}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (M = Fe, Co) на основе галлата лантана. Учитывая относительно небольшую концентрацию катионов переходных металлов в данных твердых растворах, можно предположить, что для них значительный вклад в суммарную электропроводность будет вносить ионная проводимость. Для полученных сложных оксидов определена кристаллическая структура и исследованы физико-химические и транспортные свойства. Согласно результатам рентгенографического анализа, для образцов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{M}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (M = Fe, Co) характерно формирование твердых растворов с перовскитной кубической структурой. На рентгенограммах обоих материалов наблюдались следы примесных фаз - MgO,  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ , а также  $\text{SrLaGaO}_4$  в случае M = Fe и  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$  для материала, содержащего кобальт. Усредненные коэффициенты термического расширения твердых растворов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.60}\text{M}_{0.20}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$  (M=Fe, Co) в температурном интервале 340 – 1090 К лежат в пределах  $(10.7 - 17.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

В ходе данной работы для данных материалов были также измерены числа кислород-ионного переноса методом измерения Фарадеев-

ской эффективности пропускания. Согласно данной методике кислород одновременно поступает в ячейку за счет пропускания постоянного электрического тока через исследуемую мембрану (ток  $I_{in}$ ) и откачивается из ячейки с помощью твердоэлектролитного кислородного насоса (ток  $I_{out}$ ). Величины токов выбираются таким образом, чтобы э.д.с. кислородного датчика была постоянной и близкой к нулю:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \approx 0,$$

где  $p_1$  и  $p_2$  – парциальные давления кислорода внутри и снаружи ячейки соответственно ( $p_2 = 0.21 \times 10^5$  Па). В стационарных условиях потоки кислорода через образец ( $j_{in}$ ) и через кислородный насос ( $j_{out}$ ) эквивалентны

$$j_{in} = j_{out} = I_{out} (4F)^{-1}.$$

При условии

$$j_{in} = t_O I_{in} (4F)^{-1}$$

и соответственно

$$t_O = \frac{I_{out}}{I_{in}},$$

где  $t_O$  – число переноса по ионам кислорода.

Числа переноса по кислороду увеличиваются при возрастании температуры. Для твердого раствора  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.60}\text{Fe}_{0.20}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$  заметна тенденция к уменьшению значений  $t_O$  с понижением парциального давления. По-видимому, это связано с увеличением концентрации кислородных вакансий, сопровождающихся их локальным упорядочением и ассоциацией с точечными дефектами кристаллической решетки сложного оксида. Следует отметить значительную разницу в числах кислород-ионного переноса для исследованных смешанных оксидов. В противоположность твердому раствору  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ , для которого в температурном интервале 1174–1224 К величины  $t_O$  лежат в пределах от 0,021 до 0,033, для  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.60}\text{Fe}_{0.20}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$  характерен большой вклад ионной составляющей проводимости в суммарную электропроводность (в интервале температур 1075–1224 К кислород-ионные числа переноса составляют 0,040–0,285). Данный факт хорошо коррелирует с результатами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Выделение большего количества примес-

ных фаз в случае  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$  приводит к их концентрированию на межзеренных границах и соответствующему блокированию ионного транспорта. Для твердого раствора  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.60}\text{Fe}_{0.20}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$  подобное явление менее характерно. Кроме того, данный материал имеет больший размер зерен и соответственно меньшую протяженность межзеренных границ. В пределах погрешности эксперимента значения  $t_0$  практически не зависят от постоянного напряжения, подаваемого на мембрану, что указывает на корректность применения данной методики исследования параметров кислород-ионного переноса для этих материалов.

На рис. 1 представлены результаты исследования зависимости плотности потока кислорода и кислородопроницаемости твердых растворов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.60}\text{M}_{0.20}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$ ) от перепада парциального давления кислорода. Благодаря более высокой ионной проводимости соответствующие величины кислородопроницаемости выше для материала, содержащего железо. Кроме того, данный факт может быть связан с большей сегрегацией примесей на поверхности зерен в случае твердого раствора  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ .

В целом очевидно, что сложный оксид  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.60}\text{Fe}_{0.20}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$  более пригоден в качестве материала высокотемпературного мембранного устройства для получения высокочистого кислорода.

Результаты исследования зависимости кислородопроницаемости твердых растворов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.60}\text{M}_{0.20}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$ ) от толщины мембраны указывают на значительный вклад поверхностных явлений в процесс переноса кислорода. Для обоих материалов наблюдается возрастание величины  $J(\text{O}_2)$  при увеличении толщины мембраны.

На рис. 2 изображена зависимость кислородопроницаемости тех же составов от толщины образца. Согласно полученным данным для исследуемых оксидных систем  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{M}_{0.2}$

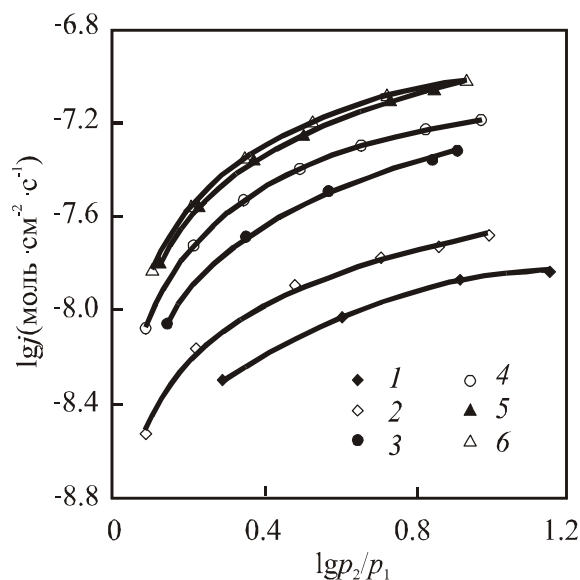


Рис. 1. Зависимость кислородопроницаемости керамических мембран  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.60}\text{M}_{0.20}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$  от разницы парциальных давлений кислорода ( $T = 1223 \text{ K}$ ;  $p_2 = 21 \text{ кПа}$ ).  $M = \text{Fe}$  (2,4,6);  $\text{Co}$  (1,3,5);  $T = 1073 \text{ K}$  (1,2);  $1173 \text{ K}$  (3,4);  $1223 \text{ K}$  (5,6)

$Mg_{0.2}O_{3-\delta}$  ( $M = Fe, Co$ ) значительный вклад в ионный транспорт вносит скорость процесса обмена кислорода между поверхностью керамической мембраны и газовой фазой.

В ходе работы были получены следующие результаты: синтезированы новые сложные оксиды состава  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.60}M_{0.20}Mg_{0.20}O_{3-\delta}$  ( $M = Fe, Co$ ). Как показали эксперименты, они обладают хорошими транспортными характеристиками. Коэффициенты термического расширения

твердых растворов  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.60}M_{0.20}Mg_{0.20}O_{3-\delta}$  ( $M=Fe, Co$ ) в температурном интервале 340–1090 К лежат в пределах  $(10.7 - 17.5) \times 10^{-6} K^{-1}$ .

Результаты исследования кислородопроницаемости и чисел переноса по кислороду методом измерения Фарадеевской эффективности показали, что из полученных оксидных систем твердый раствор  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.60}Fe_{0.20}Mg_{0.20}O_{3-\delta}$  более пригоден в качестве материала мембран высокотемпературных электрохимических ячеек, чем  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.60}Co_{0.20}Mg_{0.20}O_{3-\delta}$ .

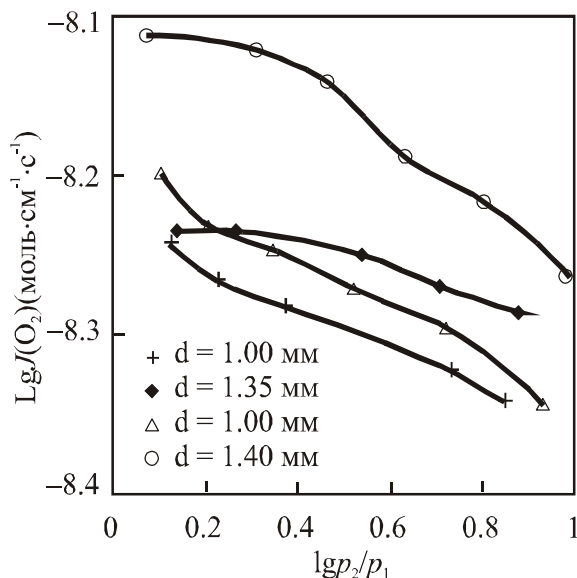


Рис.2.  $M = Fe$  (2,4) и  $Co$  (1,3)

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БИФЕНОЛОВ И ХИНОНОВ НА РЕАКЦИИ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО РАЗРЫВА О-ГЛИКОЗИДНОЙ СВЯЗИ

И. Б. Гринцевич

### Введение

В литературе имеются многочисленные данные о том, что с активацией свободнорадикальных процессов связывают возникновение и протекание более 100 различных патологий, включая сердечно-сосудистые заболевания, ревматоидный артрит, онкологические заболевания, а также СПИД. Повышенное образование активных форм кислорода и азота (АФК и АФА соответственно) связано с повреждением тканей в большинстве, если не во всех болезнях человека. Такая картина является следствием того, что повреждение тканей приводит к окислительному стрессу (ОС) [1]. Основными мишенями, повреж-